

L4 ANSWER 335 OF 561 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 117:54763 CA
 ED Entered STN: 08 Aug 1992
 TI Aluminum hydroxide-containing cement
 compositions for extrusion
 IN Sakota, Hiromi; Ninomya, Takashi; Kusano, Kunio
 PA Sekisui Kagaku Kogyo K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C04B028-04
 ICS B28B003-20; C04B014-04; C04B014-16; C04B014-38; C04B016-06;
 C04B016-08; C04B018-08; C04B018-24; C04B022-06; C04B024-38
 CC 58-3 (Cement, Concrete, and Related Building Materials)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04089340	A2	19920323	JP 1990-204416	19900731
PRAI	JP 1990-204416		19900731		

AB The compns., comprising cement, reinforcing fibers, fibrous
 water-absorbent, and thickener, contain Al(OH)₃ 0.5-50, elastic
 lightwt. aggregate having particle size .ltoreq.5 mm 0.1-20, and inorg.
 lightwt. aggregate 0-100 wt. parts (per 100 wt. parts cement) to
 give asbestos-free, fire-resistant, high-strength, lightwt., rapid-setting
 mortar. A compn., consisting of portland cement 100, Higilite
 H-10 10, expanded styrene beads 1, Coal Floater CFB (fly ash balloons) 10,
 polypropylene fibers 2, cellulose pulp (fibrous water-absorbent)
 2, Me cellulose 1, SiO₂ powder 10, and water 42 wt. parts, was
 extruded and cured at 70.degree. (100% humidity) for 12 h to give fire-
 and impact-resistant mortar having bulk d. 1.6, bending strength 150
 kg/cm².
 ST lightwt aggregate aluminum hydroxide mortar extrusion
 IT Mortar
 (aluminum hydroxide-contg., lightwt. extrudable,
 compns. for, for fire resistance and strength)
 IT Shirasu (soil)
 RL: USES (Uses)
 (compns. contg. aluminum hydroxide and, extrusion
 of, for fire-resistant lightwt. mortar)
 IT Ashes (residues)
 (fly, compns. contg. aluminum hydroxide and,

⑫ 公開特許公報(A) 平4-144949

⑤ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成4年(1992)5月19日
C 04 B 28/04		2102-4 G	
B 28 B 3/20	K	7224-4 G	
C 04 B 14/04	Z	2102-4 G	
14/38	Z	2102-4 G	
24/26	E	2102-4 G	
24/38	D	2102-4 G	
//(C 04 B 28/04			
14:04		2102-4 G	
14:38		2102-4 G	
14:46		2102-4 G	
24:26		2102-4 G	
24:38)		2102-4 G	

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 無石棉系セメント押出成形用混和剤

⑮ 特 願 平2-267855

⑯ 出 願 平2(1990)10月4日

⑰ 発 明 者 下 村 忠 昭 京都府京都市山科区東野竹田10-30

⑱ 発 明 者 足 立 誠 次 京都府京都市下京区梅小路高畑町18

⑲ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

明 細 書

1. 発明の名称

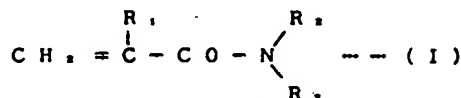
無石棉系セメント押出成形用混和剤

2. 特許請求の範囲

(1) 石棉を含まない繊維性物質、セメント、骨材を主成分とするセメント押出成形用として、水溶性又は水分散性のセルロース誘導体(A)と水溶性又は水分散性のアクリ系ポリマー(B)から構成され、且つ(A)の量が95～50重量%、(B)の量が5～50重量%であることを特徴とする無石棉系セメント押出成形用混和剤。

(2) 前記水溶性又は水分散性セルロース誘導体が、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースおよびヒドロキシアルキルセルロースから選取されたものである特許請求の範囲第1項記載の無石棉系セメント押出成形用混和剤。

(3) 前記水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマーが、
一般式、



(式中、R₁は水素原子又はメチル基を示し、R₂、及びR₃は水素原子又は低級アルキル基を示すが、R₃およびR₄が同一または夫々異なった低級アルキル基を示しても良い。)

で表わされる化合物99.9～80モル%、

一般式、



(式中、R₁は水素原子又はメチル基を示し、Mは水素原子、アルカリ金属又はNH₄を示す。)

で表わされる化合物0.1～20モル%を重合して得られる共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で1～15cPの範囲にあるアクリル系ポリマーである特許請求の範囲第1項記載の無石棉系セメント押出成形用混和剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、無石棉系（ノンアスベスト系）セメント押出成形用混和剤に関するものである。即ちセメント質材料、石棉を含まない繊維補強材、竹材等を主成分として、押出成形法により製造されるセメント押出成形品用混和剤に関するものである。

【従来の技術】

従来のセメント質材料その他を主成分とする水混練物を押出成形する方法に関するものは、例えば、石棉、セメントの水混練物を押出す場合、特に問題となることはダイスにかかる押出圧力により水混練物の保水性が悪いため、脱水現象を起こし押出し不能となる。

従来、この脱水現象を防止するために、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド等のハイドロ変性剤が知られている。（例えば特公昭43-7134号公報）

更に従来の押出成形工程においては、従来のスレートと同様、石棉使用が不可欠とされていたが、石棉は健康に害を与える恐れがあるとして、米国をはじめ、ヨーロッパ各国では使用が禁止され、わが国でも規制される方向にある。従って、現在では前記押出成形品においても、アスベストを使用しない、いわゆるノンアスベストシステムの検討が行なわれている。

このようなノンアスベスト処方では、前記したセメント押出成形品用混和剤では機能が著しく低下して、押出圧力が上昇し、且つ押出成形品の表面平滑性が不良となり押出作業性が極めて悪化するという欠点を有している。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明に到達したものである。すなわち、本発明は、水溶性又は水分散性のセルロース誘導体(A)と水溶性又は水分散性の特定のアクリル系ポリマー(B)からなり、(A)の量が95～50重量%、(B)の量が5～50重量%であること

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、エチレンオキシド重合体(PEO)、アクリルアミド重合体等の合成水溶性高分子は、保水機能が少なく、多くの使用量を必要とし、且つ曳糸性を有するため、押出成形時のダイス出口に於いて弾性膨張し、所望の断面形状が得られない欠点を有しているが、ポリアクリルアミドの場合は滑り性に特に優れ、添加剤として特異な効果が期待される。

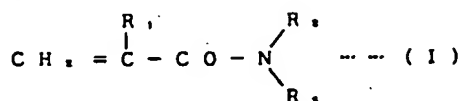
一方メチルセルロース、ハイドロエチルセルロースの様なセルロース誘導体は保水性に優れ特にメチルセルロースはセメント系材料の押出成形に可塑化剤として広く用いられている。しかも之等はポリアクリルアミドの如き曳糸性がなく、押出用混練物に弾性を与えないが、メチルセルロースの場合は粘着性が大きく滑り性、離形性に劣り、又ハイドロエチルセルロースの場合は、界面活性能が劣り、セメントに対する分散力が欠けており、いずれも押出作業性が悪いという欠点がある。

を特徴とする無石棉系セメント押出成形用混和剤である。水溶性又は水分散性セルロース誘導体(A)としては、例えばアルキルセルロース(メチルセルロース、エチルセルロース等 D.S=1.0～2.2)、ヒドロキシアルキルアルキルセルロース(メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等 D.S=1.0～2.5、M.S=0.05～2.5)、ヒドロキシアルキルセルロース(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等 M.S=1.5～4.5)之等セルロース誘導体のうち好ましくは、メチルセルロース(MC)、メチルヒドロキシプロピルセルロース(MHPC)、メチルヒドロキシエチルセルロース(MHEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EEEC)、およびヒドロキシエチルセルロース(HEC)でありその2%水溶液は、20℃で回転粘度計による値が500c.p～150,000c.p、より好ましくは3000c.p～100,000c.pの範囲のものである。

(手段を構成する要件)

一方本発明に使用する水溶性、又は水分散性のアクリルポリマー(B)としては、下記〔I〕、〔II〕からなる共重合体である。

即ち一般式、



(式中R₁は水素原子、又はメチル基を示し、R₂、R₃は水素原子又は低級アルキル基を示すが、R₂及びR₃が同一または夫々異なった低級アルキル基を示しても良い)で表わされる化合物としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、

又一般式、



クス系内での溶解性が悪くなり、又80モル%以下の場合(一般式(II)で示される化合物は20モル%以上)凝集が起り押出性に支障を来す結果となる。

又、本発明の押出成形用混和剤の(B)成分である前記一般式(I)、(II)の共重合体の0.2%塩溶液の回転粘度計による25℃での粘度は1~15c.pであるが、1c.p以下の場合粘度が不足して、押出成形物の保形性等が低下する。

一方15c.p以上の場合、マトリックス系に凝集がみられ、その結果満足な押出成形物が得られなくなる。

次に本発明混和剤の使用法の例を示せば以下の通りである。すなわち、セメント系材料、繊維質材料、骨材、および本発明混和剤又必要に応じて減水剤等をニーダー型ミキサーなどでドライブレンドしたのち、水を加え混練機により水混練物をつくり、真空押出成形機と、その先端にとりつけたダイスを通して、水混練物を所望の形に押出成形される。

(式中、R₁は水素原子又はメチル基を示し、M₁は水素原子、アルカリ金属又はNH₄を示す)で表わされる化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸アンモニウム等が挙げられる。又共重合体が水溶性あるいは水分散性をそこなわない限り、Ca塩、Mg塩等の単量体を用いても良い。

之等一般式(I)、(II)の化合物の共重合方法は、例えばレドックス系やアゾ系の開始剤を使用した熱重合方法や、紫外線による光重合方法などがあるが、本発明はそれ等の方法に限定されるものではない。

次に一般式(I)及び(II)で示される化合物の配合モル比に関して述べる。

一般式(I)で示される化合物は99.9~80モル%、又一般式(II)で示される化合物は0.1~20モル%であり、一般式(I)で示される化合物が99.9モル%以上の場合(一般式(II)で示される化合物は0.1モル%以下)、押出し用マトリッ

押出された押出成形品は切断機などを用いて所望の長さ切断したあと室温、蒸気養生又は、オートクレーブ養生などで養生後製品とする。

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

実施例 (部は重量基準を示す)

表1に示す配合組成の原料を混合して、水混練り物を作り、30mmφのシリンダーを持った真空押出成形機とその先端にとりつけた6mm×62mmの中空形状となっているダイスを通して押出成形した。それらの結果を第2表、第3表、及び第4表に示した。

第 1 表 単位重量部

セメント	100
珪砂	25
ロックウール	8
繊維性補強材 (ノンアスベスト)	3
混和剤	1.0 ~ 2.0

第 2 表

単位重量部

	1	2	3	4	5	6	7	8
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形状	○	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm ²	303	320	325	310	314	—	—	—

〔注〕セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース（回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度30000cp）を使用し、アクリル系ポリマーは、アクリルアミド〔一般式（Ⅰ）〕、アクリル酸ソーダ〔一般式（Ⅱ）〕の配合モル比が（Ⅰ）／（Ⅱ）＝90／10の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で8c.p.のものを示す。
又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

第 3 表

単位重量部

	9	10	11	12	13	14	15	16
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪 砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形 状	○	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm^2	303	320	325	318	318	—	—	—

〔注〕セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース（回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度30000cp）を使用し、アクリル系ポリマーは、N、N-ジメチルアクリルアミド〔一般式（Ⅰ）〕、アクリル酸ソーダ〔一般式（Ⅱ）〕の配合モル比が（Ⅰ）／（Ⅱ）＝96／4の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で5c.p.のものを示す。
又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

第 4 表

単位重量部

	17	18	19	20	21	22	23	24
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪 砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形 状	△	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm^2	295	305	312	308	303	—	—	—

〔注〕セルロース誘導体は、メチルセルロース（回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度20000cp）を使用し、アクリル系ポリマーは、アクリルアミド〔一般式（Ⅰ）〕、アクリル酸ソーダ〔一般式（Ⅱ）〕の配合モル比が（Ⅰ）／（Ⅱ）＝95／5の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で12c.p.のものを示す。
又、NSFはナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明におけるアスベストを使用しない、いわゆるノンアスベスト処方メント押出成形品用混和剤を用いることにより、押出成形品の表面平滑性も良好で、且つ極めて優れた押出成形機能を発揮することができる。

特許出願人
第一工業製薬株式会社

特許庁長官殿

1. 事件の表示
平成 2年 特許願第 267855 号
2. 発明の名称
無石棉系セメント押出成形用混和剤
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
京都市下京区西七条東久保町55
(350) 第一工業製薬株式会社
代表者 杉山友男
4. 補正命令の日付
自発補正
5. 補正により増加する請求項の数
なし
6. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄、
明細書の特許請求の範囲の欄
7. 補正の内容

本願を原明細書に基づき、次の通り補正する。

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第7頁、2行目、

『アクリルポリマー (B)』とあるを、
『アクリル系ポリマー (B)』と訂正する。

(3) 同第7頁、10行～同13行目、

『(式中R₁は水素原子、またはメチル基を示し、R₂、R₃は水素原子または低級アルキル基を示すが、R₂及びR₃が同一または夫々異なった低級アルキル基を示しても良い)』とあるを、

『(式中R₁は水素原子、またはメチル基を示し、R₂、R₃は水素原子または低級アルキル基を示すが、R₂及びR₃は夫々異なっても良い)』と訂正する。

(4) 同第8頁、最終行目、

『・・・る化合物は0.1モル%以下)』とある

を、

『・・・る化合物は0.1モル%未満)』と訂正する。

(5) 同第9頁、6行目、

『前記一般式 (I)、(II) の共重合体』とあるを、
『前記一般式 (I) と (II) の共重合体』と訂正する。

(6) 同第10頁、10行～同11行目、

『真空押出成形機』とあるを、
『真空押出成形機』と訂正する。

(7) 同第13頁の『第3表』を次頁の通り補正する。

以上

第 3 表

単位重量部

	9	10	11	12	13	14	15	16
ポルトランドセメント	100	100	100	100	100	100	100	100
珪 砂	25	25	25	25	25	25	25	25
ロックウール	8	8	8	8	8	8	8	8
繊維性補強剤	3	3	3	3	3	3	3	3
セルロース誘導体	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.4
アクリル系ポリマー	0	0.1	0.3	0.3	0.5	0.6	0.7	0.5
NSF (減水剤)	0	0	0	0.1	0	0	0	0.1
表面平滑性	△	○	○	○	○	×	×	×
形 状	○	○	○	○	○	×	×	×
押出圧力	○	○	○	○	○	×	×	×
曲げ強度 kg/cm ²	303	313	320	311	318	—	—	—

[注] セルロース誘導体は、メチルヒドロキシエチルセルロース (回転粘度計による粘度値は、20℃、2%粘度30000cp) を使用し、アクリル系ポリマーは、N、N-ジメチルアクリルアミド [一般式 (I)]、アクリル酸ソーダ [一般式 (II)] の配合モル比が (I) / (II) = 96 / 4 の共重合体で、その0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で5c.p. のものを示す。
又、NSF はナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物の塩を意味する。

別紙

『特許請求の範囲』

(1) 石綿を含まない繊維性物質、セメント、骨材を主成分とするセメント押出成形用として、水溶性又は水分散性のセルロース誘導体 (A) と水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマー (B) から構成され、且つ (A) の量が95～50重量%、(B) の量が5～50重量%であることを特徴とする無石綿系セメント押出成形用混和剤。

(2) 前記水溶性又は水分散性セルロース誘導体が、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースおよびヒドロキシアルキルセルロースから選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の無石綿系セメント押出成形用混和剤。

(3) 前記水溶性又は水分散性のアクリル系ポリマーが、

一般式、
$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ CH_2 = C - CO - N \end{array} \quad \cdots (I)$$
 R_2

(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 及び R_3 は水素原子又は低級アルキル基を示すが、 R_2 および R_3 は互々異なっても良い。)

で表わされる化合物99.9～80モル%、

一般式、

 R_4 $|$ $CH_2 = C - COOM, \cdots (II)$

(式中、 R_4 は水素原子又はメチル基を示し、 M は水素原子、アルカリ金属又はNH₄を示す。)

で表わされる化合物0.1～20モル%を重合して得られる共重合体で、且つ4%塩化ナトリウム水溶液に溶解した該ポリマーの0.2%塩溶液の回転粘度計による値が25℃で1～15c.p. の範

面にあるアクリル系ポリマーである特許請求の範
囲第1項記載の無石棉系セメント押出成形用泥和
剤。』